Über

die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen,

sowie von

Benzalverbindungen und einigen aromatischen Aldehyden mit Natriumhydrosulfit, Aluminiumamalgam und Natriumamalgam.

—•—

Inaugural-Dissertation

zur

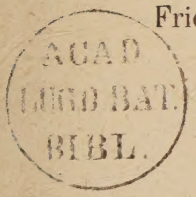
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Adolf Fritzen
aus Düsseldorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1908.

Erlangen 1909.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

138

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549828_0104

Behufs Überführung von Fuchsinfarbstoffen in die entsprechenden Leukobasen bediente man sich bisher meist der Reduktion in saurer Lösung z. B. des Zinks in salzsaurer oder eisessigsaurer Lösung. Diese Reduktionsmethoden liefern zwar häufig recht befriedigende Resultate, jedoch bedarf es zur Reinigung stets häufigen Umkrystallisierens oder anderer Methoden, um die Leukoverbindungen von anorganischen Salzen frei zu erhalten. Hierdurch werden aber die Ausbeuten oft recht spärlich; besonders dann, wenn die betreffenden Leukobasen an und für sich nicht besonders leicht kristallisieren. Dieser Übelstand trat vor allem beim einfachsten Triamidotriphenylcarbinol (Pararosanilin) auf, dessen Reduktionsprodukt — das Paraleukanilin — gar nicht leicht zu reinigen ist.

Dies war die Veranlassung, dass ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Otto Fischer die Reduktion der Triphenylmethanfarbstoffe mit anderen Reduktionsmitteln versuchte.

Insbesondere ist dank den Bemühungen A. Bernthens in der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Darstellung des Natriumhydrosulfits ($Na_2S_2O_4$) so sehr verbessert worden, dass dieses ausgezeichnete Reduktionsmittel jetzt zu mässigen Preisen in beliebiger Quantität erhältlich ist.

Über die Versuche mit diesem Reduktionsmittel liegen schon zahlreiche Abhandlungen vor. Ich erwähne hier die Berichte von A. Bernthsen [1]) über die Konstitutionsformel der hydroschwefeligen Säure, O. Brunck [2]), der fast sämtliche Metallsalze mit Natriumhydrosulfit reduzierte, Grandmougin [3]), der Azofarbstoffe mit diesem Reduktionsmittel reduzierte, Fr. Roemer [4]), der im Erlanger Laboratorium Phenolphtaleïn und Fluoresceïn in alkalischer Lösung und S. Eilles [5]), der Benzolazo$\beta\beta$-Dinaphtylamin mit sehr gutem Erfolge mit Natriumhydrosulfit reduzierten. Die Abhandlungen der Herren Grandmougin, Roemer und Eilles sind für meine Versuche von Wichtigkeit gewesen, da sie ihre Reduktionsversuche bei organischen Objekten ausgeführt haben. — In der Tat leistet hier das Hydrosulfit ausgezeichnete Dienste, zumal man in alkoholischer Lösung bequem arbeiten kann. Immerhin sind jedoch solche Carbinolfarbstoffe, wie Fuchsin, Pararosanilin recht beständig gegen die Hydrosulfitsalze. Hier wurde nun gefunden, dass es Katalysatoren gibt, die die Wirkung ausserordentlich beschleunigen; namentlich ist der Zusatz von etwas Zinkstaub von bedeutendem Einfluss. In dieser Weise lassen sich nun die Triphenylmethanfarbstoffe: Brillantgrün, Fuchsine, Methylvioletts leicht und bequem in die reinen Leukoverbindungen überführen.

Auch bei einer anderen grossen Klasse von organischen Verbindungen, den Schiffschen Basen und den

1) Liebigs Ann. 208. 142. Ber. dtsch. chem. Ges. 33. I. 126.
„ 211. 285. „ 38. I. 104.
2) Liebigs Ann. 327, 240.
„ 336, 281.
3) B. 39. III. 2494.
4) und 5) noch nicht in Zeitschriften veröffentlicht.

Benzalverbindungen primärer Basen wurden vergleichende Reduktionsversuche angestellt. Seit O. Fischer gezeigt hat, dass man die Benzalamine durch Natrium resp. Natriumamalgam zu beständigen Benzylaminen reduzieren kann[1]), war es von grossem Interesse zu versuchen, ob nicht andere Reduktionsmittel vielleicht noch bessere Resultate ergäben. Hierbei wurde konstatiert, dass die Hydrosulfite unbrauchbar sind, während Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung ganz gute Dienste leistet. Wenn dasselbe bei dem jetzigen billigen Preise des Natriums keine erhebliche Verbesserung der Methode bedeutet, so ist doch zu erwähnen, dass man bei Anwendung von Aluminiumamalgam nur minimale Quantitäten des teuren und giftigen Quecksilbers braucht. Auch ist es möglich, dass einschlägige Fälle existieren, bei denen Aluminiumamalgam dem Natrium überlegen ist. Bei den von mir untersuchten Fällen, dem Benzylidenanilin, Benzyliden-α- und β-Naphtylaminen ist dies allerdings nicht der Fall.

Ich habe dann noch einige aromatische Aldehyde: Vanillin, Salicylaldehyd nnd Anisaldehyd mit Aluminiumamalgam reduziert. Eine glatte Reduktion erhielt ich beim Salicyl- und Anisaldehyd, während Vanillin bei mehrfachen Versuchen immer ein öliges, harziges Reduktionsprodukt ergab.

1) A. 241. 330.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Krystallviolett mit Natriumhydrosulfit.

$$OH \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3 \rightarrow$$
$$HC \equiv [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3.$$

E. und O. Fischer[1]) erhitzten Pentamethylpararosanilin, das sie auf Grund von Untersuchungen als Methylviolett betrachteten mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100°.

O. Fischer[2]) reduzierte ferner Methylviolett, das er aus Chloral und Dimethylanilin sog. Hexamethylparaleukanilin darstellte, mit Zink und Salzsäure.

Ich habe nun das Krystallviolett mit gutem Erfolge mit Natriumhydrosulfit reduziert. 5 g der Substanz werden in abs. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Reduktion gibt man eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumhydrosulfit, bis dass die Farbe ganz verschwindet. Man kocht noch einige Zeit, gibt Wasser zu und dann Ammoniak im Überschuss. Beim Erkalten kristallisiert das Reduktionsprodukt neben Na_2SO_4 aus. Man wäscht mit viel Wasser aus, bis dass Na_2SO_4 ganz in Lösung gegangen ist.

1) B. 12, 799.
2) B. 16, 707.

Den Körper kristallisiert man aus Benzol um und erhält glänzende Blättchen, die an der Luft bald violette Töne annehmen.

Schmelzpunkt 173°.

Reduktion von Pararosanilin zu Paraleukanilin mit Natriumhydrosulfit.

Die Reduktion dieses Farbstoffes wurde von E. und O. Fischer[1]) mit Zink oder Schwefelammonium ausgeführt.

$$C \cdot OH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3 \rightarrow$$
$$C \equiv (H\,C_6H_4 \cdot NH_2)_3.$$

Bei Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel wird die Base mit 50 Teilen Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt und mehrfach eine konzentrierte wässerige Lösung von Hydrosulfit zugegeben. Die anfangs dunkelrote Lösung färbte sich zunächst stark hellrot, entfärbte sich dann nach und nach bei fortschreitender Reduktion bis zur hellgelben Färbung. Man filtriert vom weissen Niederschlag ab und löst denselben in heissem Wasser und bringt diese Lösung zum Filtrat. Das Ganze wird verdünnt mit heissem Wasser und Ammoniak im Überschuss zugegeben. Es fällt das Paraleukanilin als weisser oder rötlicher, flockiger Niederschlag und eine reichliche Menge Na_2SO_4 aus. Man löst das Paraleukanilin im heissen gewöhnlichen Alkohol und filtriert von Na_2SO_4 ab. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in farblosen Nadeln oder Blättchen, die sich an der Luft rasch röten. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 204°. Mit alkoholischem Chloranil gekocht, wird wieder die prachtvolle rote Farbe des Pararosanilins erhalten.

1) A. 194. 268.

Auf analoge Weise wie bei der Reduktion von Methylviolett und Pararosanilin mit Natriumhydrosulfit wurde verfahren bei der Reduktion von Bittermandelölgrün und zwar mit gutem Erfolge.

Kondensation von Bittermandelöl und Anilin.

$$C_6H_5CH\overline{|O|} + \overline{|H_2|}N \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5.$$

Diese Kondensation ist von Laurent-Gerhardt[1]) ausgeführt. Man nimmt gleiche Teile Bittermandelöl und Anilin und zwar in wasserfreiem Zustand und erwärmt sie zusammen längere Zeit auf dem Wasserbad. Es tritt Reaktion ein mit grosser Wärmeentwicklung. Wenn das Wasser entfernt ist, lässt man längere Zeit stehen und es kristallisiert das Benzylidenanilin aus, das in siedendem Alkohol umkristallisiert wird.

Reduktion von Benzylidenanilin zu Benzylanilin mit Aluminiumamalgam.

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HN \cdot C_6H_5.$$

Diese Reduktion wurde von O. Fischer[2]) mit Natrium und Natriumamalgam ausgeführt.

Ich versuchte nun mit Aluminiumamalgam das Benzylidenanilin zu reduzieren, leider ohne jeden Erfolg.

Kondensation von Bittermandelöl und α- und β-Naphtylamin zu Benzyliden-α- und β-Naphtylamin.

$$C_6H_5CH\overline{|O|} + \overline{|H_2|}NC_{10}H_7 = C_6H_5CH = N \cdot C_{10}H_7.$$

Die Kondensation mit α - Naphtylamin ist be-

1) J. 1850. 488.
2) A. 241. 330.

kannt [1]). α-Naphtylamin reagiert mit Bittermandelöl leicht und bildet nach Ausscheiden des Wassers ein festes Produkt, das aus Alkohol in gelblichen Blättchen kristallisiert. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und abs. Alkohol.

Schmelzpunkt 73°.

Die Kondensation von β-Naphtylamin mit Bittermandelöl hat Claisen [2]) ausgeführt durch Erhitzen von Benzaldehyd (1 Mol.) mit β-Naphtylamin (2 Mol.) in heisser alkoholischer Lösung. Man erhält eine hellgelbe kristallinische Masse, die durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Gelbliche kleine Nadeln, die bei 101° schmelzen.

Die Reduktionen von Benzyliden-α- und β-Naphtylamin mit Aluminiumamalgam

hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Ich habe nun die noch unbekannte

Reduktion von Benzyliden-α-Naphtylamin zu Benzyl-α-Naphtylamin mit Natriumamalgam

ausgeführt.

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_{10}H_7 \rightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 = HN \cdot C_{10}H_7.$$

Und zwar hielt ich mich bei Ausführung dieser Reduktion an den Bericht Kohlers [3]), der Benzyliden-β-Naphtylamin mit Natriumamalgam reduzierte.

Die sechsfache Menge des Kondensationsproduktes wird in absol. Alkohol gelöst und in kleinen Portionen das Doppelte der berechneten Menge an 2 % Natrium-

---

1) M. IX. 698.
2) A. 237. 273.
3) A. 241. 360.

amalgam unter lebhaftem Umschütteln eingetragen. Nachdem die Einwirkung schwächer geworden ist, erhitzt man noch längere Zeit auf dem Wasserbade und lässt erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Aether umkristallisiert. Man erhält lange farblose, säulenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 68°. Das Reduktionsprodukt gibt beim Kochen mit alkoh. Chloranil eine grau-grüne Farbe.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:

C = 87,5 %
H = 6,4 %
N = 6 %.

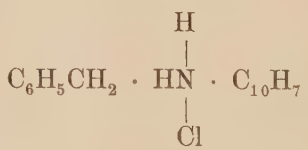
Gefunden: C = 87,2 %
H = 6,5 %
N = 6,2 %.

0,1542 g Subst. gaben 0,4932 g CO_2,
0,1402 „ „ „ 0,0816 „ H_2O,
0,1305 „ „ „ 7,1 ccm N bei 18° u. 743 mm Druck.

Salzsaures Salz des Benzyl-α-Naphtylamin.

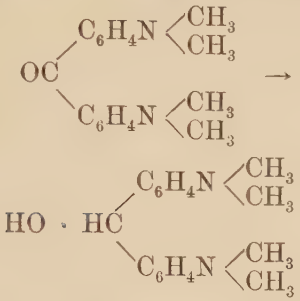
Benzyl-α-Naphtylamin wird in abs. Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung konz. HCl gegeben. Beim Erkalten und schneller, wenn man die Wandung des Gefässes mit einem Glasstab reibt, kristallisiert ein weisser Niederschlag aus. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man das salzsaure Salz in farblosen, schön ausgebildeten Nadeln.

Schmelzpunkt 185°.



Berechnet für $C_{17}H_{15}N \cdot HCl$:
$Cl = 13{,}15\ ^0/_0$
Gefunden $Cl = 13{,}1\ ^0/_0$.
0,1329 g Subst. gaben 0,0706 g $AgCl_2$.

Reduktion von Tetramethyldiaminobenzophenon zu Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Aluminiumamalgam.



Es wurde das Keton in alkoholischer Lösung sowohl mit Hydrosulfit, wie auch mit Aluminiumamalgam reduziert. Im ersteren Falle geht die Reduktion zum Carbinol sehr schlecht; im zweiten Falle besser, jedoch ist dabei kein Vorteil gegenüber der üblichen Reduktion mit Natriumamalgam zu konstatieren. Michler und Dupertuis [1]), Nathanson und Müller [2]), Klages, Allendorf [3]) und Möhlau, Klopfer [4]) haben mit Natriumamalgam die alkoh. Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon reduziert. Die Badische Anilin- und Sodafabrik reduziert dieses Keton in Amylalkohol und Natronlauge mit Zinkstaub bei einer Temperatur von 120°—130°.

1) B. 9. 1900.
2) B. 22. 1879.
3) B. 31. 1002.
4) B. 32. 2148.

Kondensation von Bittermandelöl und Paraleukanilin.

$$3C_6H_5CH\overline{|O|} + CH(C_6H_4N\overline{|H_2|})_3 =$$
$$(C_6H_5CH = C_6H_4N)_3 \cdot CH.$$

1 Mol. Paraleukanilin wird trocken mit 3 Mol. Benzaldehyd $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann Holzgeist zugegeben. Der unlösliche Rückstand ist harzig und unlöslich in Alkohol. Er wurde in Benzol gelöst, aus dem er nach längerem Stehen in der Kälte unrein auskristallisierte. Er wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert bis dass farblose Kristalle erhalten wurden. Dieselben sind leicht löslich in Chloroform, aus dem man das Kondensationsprodukt auch umkristallisieren kann. Aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert, hat der Körper den Schmelzpunkt 175°, während der aus Benzol kristallisierte Körper den Schmelzpunkt 79° hat.

Berechnet für $C_{40}H_{31}N_3 + C_6H_6$:
C = 87,4 %,
H = 5,9 %,
N = 6,6 %.
Gefunden: C = 87,2 %,
H = 6 %,
N = 6,7 %.

0,1440 g Subst. gaben 0,4604 g CO_2
0,1479 „ „ „ 0,0804 „ H_2O,
0,1360 „ „ „ 8 ccm N bei 19° und 749 mm Druck.

Reduktion der Kondensation von Bittermandelöl und Paraleukanilin mit Natriumamalgam.

$$(C_6H_5 \cdot CH = C_6H_4N)_3 \cdot CH$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NH)_3 \cdot CH.$$

Das Kondensationsprodukt wird in Benzol gelöst

und dazu viel abs. Alkohol gegeben und unter dem Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn man 2%iges Natriumamalgam auf die Lösung einwirken lässt, dann geht die Rosafarbe derselben in hellgelb über. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung mit H_2SO_4 erwärmt keinen Geruch nach Bittermandelöl hat. Man lässt nun einige Zeit stehen und erhält prächtige, aber sehr unreine Nadeln. die aus Benzol und Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 106°—107°. Mit H_2SO_4 lösen sich die Kristalle mit violetter Farbe. Mit alkoh. Chloranil gekocht, erhält man eine violette Farbe.

Berechnet für $C_{40}H_{37}N_3$:
C = 85,8 %,
H = 6,6 %,
N = 7,5 %.
Gefunden: C = 85,7 %,
H = 7 %,
N = 7,5 %.

0,1502 g Subst. gaben 0,472 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.
0,0835 „ „ „ 5,8 ccm N bei 17° u. 736 mm Druck.

Kondensation von Salicylaldehyd und Paraleukanilin.

$$3C_6H_4\langle^{CO\,H}_{OH} + CH(C_6H_4 \cdot N\overline{H_2}|)_3 =$$

$$(C_6H_4\langle^{CH}_{OH} = N \cdot C_6H_4)_3 \cdot CH.$$

1 Teil Paraleukanilin wurde mit 5 Teilen Salicylaldehyd übergossen, wobei sich beim Schütteln bereits Trübung durch abgespaltenes Wasser zeigt. Man erhitzte nun solange auf dem Wasserbad, bis die anfangs dicke, klare, gelbe Masse wieder erstarrt. So erhält

man ein kristallinisches, gelbes Pulver, das man mit Holzgeist auskocht. Das Produkt ist sehr schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform. Es wurde in folgender Weise rein gewonnen: Man löste das gelbe Pulver in salzsäurefreiem Chloroform und gab dazu in der Kälte Holzgeist, bis die beginnende gelbliche Trübung auch beim Umschütteln nicht verschwand. Nach einiger Zeit kristallisierten schöne, feine, gelbe Nadeln aus, die wiederum aus Chloroform und Holzgeist umkristallisiert wurden und den Schmelzpunkt 121° hatten.

Berechnet für $C_{40}H_{31}N_3O_3$:

C = 79,8 %,

H = 5,19 %.

Gefunden C = 80,1 %,

H = 5,5 %.

0,1432 g Subst. gaben 0,4206 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

Dieses Kondensationsprodukt wurde mit Natriumamalgam reduziert. Man erhielt immer eine harzige, ölige Masse, die sich nicht kristallisieren liess.

Kondensation von Anisaldehyd und Paraleukanilin.

$$3(C_6H_4(OCH_3) \cdot C\,O\,H + CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3 = (C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH = C_6H_4 \cdot N)_3CH.$$

1 g Paraleukanilin und 3—4 g Anisaldehyd auf dem Wasserbade erhitzt, spalten H_2O ab. Man setzt abs. Alkohol zu und kocht noch $^1/_2$ Stunde. Beim Erkalten scheidet sich eine ölig-harzige Masse ab. Man löst dieselbe in salzsäurefreiem Chloroform und gibt Alkohol oder Holzgeist zu; es kristallisieren schöne, flache, farblose, messbare Säulen aus. Bei rascher Kristallisation erhält man Nadeln. Sehr schwer löslich in Wein-

und Holzgeist, sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton.

Besser noch stellt man die Verbindung dar, indem man Paraleukanilin in Chloroform unter Zusatz von abs. Alkohol klar in der Wärme löst, dann die dreifache Menge Anisaldehyd zusetzt und $^1/_2$ Stunde kocht. Man gibt dann bis zur Trübung abs. Alkohol zu und lässt stehen. Zur Analyse löst man in wenig Chloroform unter Zusatz von Ligroïn bis zur Trübung. Farblose Säulen oder Prismen kristallisieren in reichlicher Menge aus.

Schmelzpunkt 79°—80°.

Berechnet für $C_{43}H_{39}O_3N_3$:

C = 79,7 %,
H = 6 %,
N = 6,5 %.

Gefunden: C = 79,9 %,
H = 5,9 %,
N = 6,6 %.

0,1500 g Subst. gaben 0,4399 g CO_2 und 0,080 H_2O.
0,1443 „ „ „ 8 ccm N bei 17° und 741 mm Druck.

Dieses Kondensationsprodukt versuchte ich mit Natriumamalgam zu reduzieren. Ich erhielt ein öliges, harziges Produkt, das sich nicht kristallisieren liess.

Mit alkoholischem Chloranil gekocht, erhielt ich eine blau-violette Farbe.

Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Paraleukanilin.

$$3C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot CO\,H + CH \cdot (C_6H_4 \cdot N\,H_2)_3 = CH \cdot (C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot CH = N \cdot (C_6H_4)_3.$$

3 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd werden mit

1 Mol. Paraleukanilin in abs. Alkohol gelöst und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert schon auf dem Wasserbade ein gelblich-roter Körper aus, der mit Chloroform gelöst wird. Man gibt nun abs. Alkohol zu, bis dass die Lösung sich dauernd trübt und lässt stehen. Man erhält hellgelbe, prismenförmige Kristalle, die man in Filtrierpapier einpackt, da sie sich, dem Lichte ausgesetzt, rasch tief gelb färben und trocknet sie im Vakuum. Schmelzpunkt 240°.

Die Kristalle sind schwerlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, sehr löslich in Chloroform und Aceton. Gibt man zu der Lösung Eisessig, so erhält man starkgelbe Farbe.

Berechnet für $C_{46}H_{46}N_6$:

C = 80,9 %,
H = 6,7 %,
N = 12,3 %.

Gefunden: C = 80,69 %,
H = 6,9 %,
N = 12,2 %.

0,1626 g Subst. gaben 0,4811 g CO_2 und 0,1011 g H_2O,
0,1521 „ „ „ 16,6 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.

Auch dieses Kondensationsprodukt wurde mit Natriumamalgam reduziert zu einer braunen harzigen Masse, die nicht kristallinisch zu erhalten war. Mit alkoh. Chloranil gekocht, erhielt man einen roten Farbstoff.

Kondensation von Anisaldehyd und p-Diaminotriphenylmethan zu Dianisaltriphenylmethan.

$$2C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CHO + \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH = N.C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH = N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot C_6H_5.$$

Gleiche Mengen Anisaldehyd und Diaminotriphenylmethan werden in abs. Alkohol gegeben. Auf dem Wasserbade erwärmt, scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelblich graues, harziges Kondensationsprodukt aus, das bald erstarrt und in abs. Alkohol im Mörser geknetet wurde, um den überschüssigen Aldehyd zu entfernen. Nachdem das Kondensationsprodukt einige Zeit in einer Kältemischung gestanden hat, lässt es sich leicht zerreiben und aus Chloroform und Petroläther umkristallisieren.

Nimmt man weniger Aldehyd als Diaminotriphenylmethan, so erhält man sofort einen grauen kristallinischen Körper, der durch Umkristallisation aus Chloroform und Petroläther gereinigt wird.

Schmelzpunkt 189°.

Berechnet für $C_{35}H_{30}O_2N_2$:

C = 82,3 %,
H = 6 %,
N = 5,5 %.

Gefunden: C = 82,4 %,
H = 5,9 %,
N = 5,5 %.

0,147 g Subst. gaben 0,445 g CO_2 und 0,0777 g H_2O.
0,1472 „ „ „ 7,4 ccm N bei 25° und 741 mm Druck.

Reduktion der Kondensation von Anisaldehyd und Diaminotriphenylmethan mit Natriumamalgam.

Das Kondensationsprodukt wurde in Benzol gelöst, Alkohol zugegeben und 2%iges Natriumamalgam. Die gelblichbraune Lösung wurde nach und nach hellgelb, und auf Zusatz von verd. H_2SO_4 zu einer Probe der Lösung war zuletzt kein Geruch nach Aldehyd wahrzunehmen. Benzol und Alkohol wurden nun mit Wasserdampf abgeblasen und es schieden sich schöne gelbe, in

Alkali unlösliche Kristalle aus, die, da sie in Alkohol sehr schwer löslich sind, mit verdünntem Weingeist zur Entfernung des Alkali ausgewaschen wurden. Die schon ziemlich reinen schwach gelben Kristalle liessen sich nicht umkristallisieren. Ich versuchte es mit Benzol und Alkohol, Chloroform und Alkohol, Pyridin, Aether; immer erhielt ich ein harziges und öliges Reduktionsprodukt, das weder beim Reiben mit einem Glasstab noch im Vakuum über Schwefelsäure fest zu erhalten war.

Mit alkoh. Chloranil gekocht, erhielt ich eine prächtige, grünstichigblaue Farbe, bei durchfallendem Lichte blauviolett.

Kondensation von Salicylaldehyd und Diaminotriphenylmethan.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \cdot CO\,H + H_2N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot OH \cdot CO\,H + H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CH \cdot C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CH \cdot C_6H_5.$$

Die Reaktion wurde ausgeführt analog der Kondensation von Anisaldehyd und Diaminotriphenylmethan. Auch hier erhielt ich zunächst ein harziges Produkt, das, in Alkohol geknetet, sich nach einiger Zeit zu Kristallen zerreiben liess.

Glatt ging die Reaktion von statten, als ich gleiche Mengen Salicylaldehyd und Diaminotriphenylmethan mit etwas Weingeist vermischte und im Oelbad 1 Stunde lang auf 120° erhitzte. Das Reaktionsprodukt war eine dünnflüssige, ölige Masse, die sich in Benzol leicht löste. Auf Zugabe von Alkohol schieden sich über Nacht schöne, gelbe Kristalle ab.

Schmelzpunkt 137°—138°.

Berechnet für $C_{33}H_{26}N_2O_2 + {}^1/_2C_6H_6$:
C = 82,9 %,
H = 5,68 %,
N = 5,39 %.
Gefunden: C = 82,6 %,
H = 5,7 %,
N = 5,47 %.

0,1422 g Subst. gaben 0,432 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.
0,142 g Subst. gaben 6,9 ccm N bei 24° und 745 mm Druck.

Reduktion der Kondensation von Salicylaldehyd und Diaminotriphenylmethan zu Oxybenzyldiaminotriphenylmethan mittelst Natriumamalgam.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle CH \cdot C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot HN \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot HN \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle CH \cdot C_6H_5.$$

Das Kondensationsprodukt wurde in Benzol gelöst und Alkohol zugegeben. Bei Einwirkung von Natriumamalgam wurde die stark gelbe Lösung nahezu farblos. Benzol und Alkohol wurden nun mit Wasserdampf abgeblasen und man erhielt ein in der alkalischen Flüssigkeit lösliches und unlösliches Reduktionsprodukt. Man filtrierte ab und gab Essigsäure zum Filtrat, das sich blaugrün färbte. Das in Alkali unlösliche Reduktionsprodukt war erst harzig, wurde aber im Vakuum bald fest, jedoch liess es sich nicht zur Analyse umkrystallisieren. Das alkali-lösliche Produkt färbt sich in alkoholischer Lösung von Chloranil blauviolett, das in Alkali unlösliche dagegen grünstichig-blau.

Kondensation von Bittermandelöl und Diaminotriphenylmethan.

$$\begin{matrix} C_6H_5C\overline{O}H + \overline{H_2}N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5CO\,H + H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CH \cdot C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CH \cdot C_6H_5.$$

Damit die Kondensation gelingt, ist vor allem reines Bittermandelöl nötig. Man fraktioniert es deshalb, um es von vorhandener Benzoesäure zu befreien.

1 Mol. Diaminotriphenylmethan + Benzol und etwas mehr als 2 Mol. Bittermandelöl werden in einer kleinen Retorte im Ölbad auf 120° einige Zeit erhitzt. Hierbei spaltet sich H_2O ab. Sodann fraktioniert man bei 240°, um das überschüssige Bittermandelöl zu entfernen. Der zähflüssige Rückstand destilliert erst über 360°. Im Vakuum erstarrt er. Man löst ihn in Benzol, gibt Alkohol, besser Petroläther zu. Nach und nach bei längerem Reiben mit einem Glasstab erhält man farblose Kristalle.

Schmelzpunkt 122°.

Berechnet für $C_{33}H_{26}N_2$:

C = 88 %,
H = 5,8 %,
N = 6,2 %.

Gefunden: C = 88 %,
H = 5,9 %,
N = 6,4 %.

0,1413 g Subst. gaben 0,4561 g CO_2 und 0,0746 H_2O.
0,1365 g Subst. gaben 7,8 ccm N bei 21° und 738 mm Druck.

Reduktion der Kondensation von Bittermandelöl und Diaminotriphenylmethan mit Natriumamalgam.

Das unreine Kondensationsprodukt, das sich in Benzol mit tiefbrauner Farbe löst, wird mit abs. Alkohol versetzt und zu der Lösung Natriumamalgam gegeben. Ist die Reduktion vollendet, was man an dem Farbenumschlag merken kann, dann entfernt man Benzol und Alkohol mit Wasserdampf. Man erhält einen gelbbraunen, in Alkali unlöslichen Rückstand, der im Mörser zerrieben und zur Entfernung des Alkali mit verd. Alkohol ausgewaschen wird. Umkristallisieren lässt sich der Körper nicht. Mit Benzol und Alkohol, Chloroform und anderen bekannten Lösungsmitteln erhält man immer ein harziges Produkt. Eine Probe mit alkoh. Chloranil versetzt ergab bei der Oxydation einen intensiv grünen Farbstoff.

Erhitzt man eine kleine Menge des Reduktionsproduktes, so erstarrt es kolophoniumartig.

Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd und Diaminotriphenylmethan.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot C\overline{O}H + \overline{H_2}N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot C\overline{O}H + \overline{H_2}N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CH \cdot C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CH \cdot C_6H_5.$$

Diaminotriphenylmethan wird mit etwas mehr als 3 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd in abs. Alkohol 1—2 Stunden gekocht. Das Produkt scheidet sich beim Erkalten in gelben Öltröpfchen ab, die nach längerem Stehen oder durch Reiben erstarren. Aus heissem To-

luol, auch Xylol oder Benzol-Alkohol kristallisieren schöne gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus.

Schmelzpunkt 228°.

Schwerlöslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Methylal; leichtlöslich in Chloroform. Die Substanz färbt sich beim Übergiessen mit Salzsäure orangerot.

Berechnet für $C_{37}H_{36}N_4 + {}^1/_2C_6H_6$:

C = 83,4%,
H = 6,8%,
N = 9,7%.

Gefunden: C = 83,2%,
H = 7,1%,
N = 10%.

0,1503 g Subst. gaben 0,459 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.
0,1499 g Subst. gaben 13,4 ccm N bei 22° und 740 mm Druck.

Reduktion von Anisaldehyd zu Hydranisoïn mit Aluminiumamalgam.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\COH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CH\cdot OH\end{matrix}\begin{matrix}OCH_3\\CH\cdot OH\end{matrix}C_6H_4.$$

Anisaldehyd ist von Rossel[1]) mit Natriumamalgam reduziert worden, der bei dieser Reduktion Isohydranisoïn isolierte.

Um den Aldehyd mit Aluminiumamalgam zu reduzieren, löst man ihn in Alkohol und gibt zu der Lösung die entsprechende Menge Aluminiumamalgam. Nach Verlauf von 1—2 Stunden ist die Reduktion vollendet. Vom $Al(OH)_3$ wird sorgfältig abfiltriert, das Filtrat eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Es kristallisieren weisse Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 169° haben.

1) A. 151. 36.

In der Mutterlauge konnte ein Körper isoliert werden vom Schmelzpunkt 123°, der jedenfalls das Isohydranisoïn ist, leicht löslich in Alkohol.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$:

C = 70 %,

H = 6,6 %.

Gefunden: C = 69,8 %.

H = 6,8 %.

0,2302 g Subst. gaben 0,5898 g CO_2 und 0,1399 g H_2O.

Reduktion von Vanillin zu Vanillylalkohol mit Aluminiumamalgam.

$C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot COH \rightarrow C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CH_2OH$.

Tiemann [1]) hat diesen Aldehyd mit NaHg im wässerigem Alkohol reduziert.

Auch bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam wurde in wässerigem Alkohol gearbeitet. Nach 2 Stunden wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Äther geschüttelt und das $Al(OH)_3$ sorgfältig abfiltriert. Der Äther wurde entfernt und der ölige Rückstand mit sehr verd. Alkohol gekocht. Obwohl im allgemeinen reduzierte Aldehyde sich sehr gut aus verd. Weingeist umkristallisieren lassen, so ist es mir trotz mehrfacher Versuche doch nicht gelungen, den Vanillylalkohol rein darzustellen.

Reduktion von Salicylaldehyd zu Saligenin (Oxybenzylalkohol) mit Aluminiumamalgam.

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CH_2OH. \end{matrix}$$

1) B. 8, 1125.
B. 9, 415.

Mit Natriumamalgam ist der Aldehyd von Beilstein und Reineke[1]) reduziert worden.

Reduziert man mit Aluminiumamalgam, so nimmt man auf 5 g Aldehyd ca. 6—8 g Reduktionsmittel. Und zwar arbeitet man zuerst in abs. alkoh. Lösung auf dem Wasserbade unter Rückfluss Nach und nach gibt man etwas Wasser zu. Nach ca. 2 Stunden ist die Reduktion beendet. Man überlässt die Reaktion ca. 12 Stunden sich selbst, filtriert sorgfältig ab und treibt den Alkohol und etwa unverändertes Aldehyd mit Wasserdampf über. Die wässerige Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, mit Kochsalz übersättigt und ausgeäthert.

Der mit $CaCl_2$ getrocknete Äther hinterlässt beim Verdampfen öliges Saligenin, das im Vakuum über Schwefelsäure bald erstarrt. Kristallisiert man es aus gew. Alkohol um, so erhält man den Schmelzpunkt des Saligenins 82°.

1) A. 128. 179.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Anregung des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hatte zuteil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Fritzen, kath. Konfession, wurde als Sohn des praktischen Arztes Sanitätsrat Dr. med. Heinrich Fritzen und seiner Ehefrau Maria geb. Granderath zu Düsseldorf am 5. August 1879 geboren. Nach bestandenem Abiturientenexamen in Coesfeld i. W. widmete ich mich dem Studium der Chemie und besuchte die Universitäten Marburg, Berlin und Erlangen und die technische Hochschule zu Aachen. In Erlangen machte ich das anorganische und organische Verbandsexamen und promovierte zum Dr. phil.